Verhalten von Schwermetallverbindungen gegen Polysulfide und Chlorschwefel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayr. Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

im Juli 1905

von

Heinrich Feigel
aus Ansbach.

Erlangen 1905.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Dem Andenken

meines lieben Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0089

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer

für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Einleitung	1—8
Experimenteller Teil.	
Ammonium- und Kaliumpolysulfid	9—13
Einwirkung von Polysulfid und Chlorschwefel auf Aethanmercarbid	13—28
Einwirkung von Chlorschwefel auf Metallsulfide	28—39

Einleitung.

Unter den Elementen der zweiten Gruppe des periodischen Systems ist besonders das Quecksilber befähigt, charakteristische Kohlenstoffverbindungen zu liefern.

Schon im Jahre 1858 zeigte Bukton[1]), dass aus Jodmethyl und Quecksilber ein Methylquecksilberjodid $CH_3—Hg—J$ entsteht. Hieraus erhielt er durch Destillieren mit Cyankalium das freie Quecksilbermethyl $(CH_3)_2Hg$, dessen äthylhaltiges Analogon, das Quecksilberäthyl $(C_2H_5)_2Hg$ aus Zinkäthyl und Quecksilberchlorid dargestellt werden konnte[2]).

Frankland[3]) beobachtete im Jahre 1864 bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumamalgam in Essigäther die direkte Bildung von Quecksilbermethyl.

Diese beiden Quecksilberverbindungen, Quecksilbermethyl und Quecksilberäthyl sind Flüssigkeiten, die gegen Halogenwasserstoff eine besondere Reaktionsfähigkeit besitzen. Durch Salzsäure z. B. wird ein Kohlenwasserstoffrest als Methan oder Aethan entfernt, wobei Salze entstehen, die bivalentes Quecksilber an eine Methyl- oder Aethylgruppe und an ein Chloratom gebunden enthalten.

---

1) Annalen 108, 103.

2) Annalen 109, 218.

3) Annalen 130, 105.

Wenn nun auch diese Quecksilberalkylderivate seit langem interessant erschienen und deshalb in den Lehrbüchern der organischen Chemie Erwähnung fanden, so blieb dieses Arbeitsgebiet doch bis in die neueste Zeit fast unberührt liegen, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil die giftigen Eigenschaften diesen Stoffen eine traurige Berühmtheit verschafft hatten, so dass sich niemand mehr getraute, damit weiter zu arbeiten.

Erst vor wenigen Jahren fanden K. A. Hofmann[1]) und bald darauf O. Dimroth[2]), dass fast alle Kohlenstoffverbindungen auffallend leicht und gefahrlos durch Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalze substituiert werden können. In Sonderheit zeigte Hofmann, dass Alkohole, Ketone und Säuren Derivate liefern, die bis zu 3 Quecksilberatomen an einen Kohlenstoff gebunden halten und dass solche weitgehend substituierte Derivate ganz besondere Beständigkeit aufweisen.

Im höchsten Grade gilt dies von dem Oxyhexamercuricarbid des Aethans $HOHg(Hg_2O) \equiv C - C \equiv (Hg_2O)HgOH$, einer Base, die in vortrefflicher Ausbeute beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Alkohol und Kalilauge entsteht, aber auch aus vielen andern komplizierten Alkoholen und sogar aus Kohlehydraten wie Stärke, Cellulose u. dergl. erhalten werden kann.

Die Bildung aus Aethylalkohol verläuft in folgenden Phasen:

Aethylalkohol wird durch das Quecksilberoxyd zu Aldehyd oxydiert:

$$CH_3CH_2OH + HgO = CH_3CHO + H_2O + Hg.$$

---

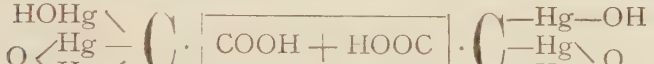
1) Ber. 31, 1904.

2) Ber. 31, 2154.

Aldehyd bildet mit weiterem Quecksilberoxyd Trimercurialdehyd:

aus diesem Trimercurialdehyd und Quecksilberoxyd entsteht durch Oxydation Trimercuriessigsäure

von der 2 Moleküle ein Molekül Oxalsäure abspalten und so das Mercarbid



liefern.

Durch besondere Versuche[1]) wurde die Bildung der angenommenen Zwischenprodukte sicher gestellt.

Die Struktur des Aethanmercarbides ist zweifellos folgende:

Das Mercarbid leitet sich also vom Aethan ab; man erhält auch in der That diesen Kohlenwasserstoff bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in stark alkalischer Flüssigkeit. Auffallend ist die grosse Beständigkeit des Mercarbides gegen Säuren und Alkalien, gegen oxydierende und reduzierende Mittel. Dies rührt wohl daher, dass die beiden Kohlenstoffatome gegen

1) Ber. 33, 1332.

alle Reagentien durch die sie umgebenden Quecksilberatome und diese selbst nach aussen durch die Sauerstoffatome geschützt sind. Bei der Behandlung mit konzentrierten Säuren liefert Mercarbid beständige Salze z. B. das Chlorid, Nitrat und Sulfat. Beim trocknen Erhitzen auf 230° zersetzt sich Mercarbid unter heftiger Explosion. Die Salze teilen diese Eigenschaft nicht, sondern sie zerfallen allmählich unter Kohlenstoffabspaltung in Quecksilber und dessen Salze.

Noch nicht näher untersucht ist das Verhalten des Mercarbides gegen Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel. Es liess sich erwarten, dass die grosse Affinität zwischen Quecksilber und Schwefel einen wenigstens teilweisen Abbau unter Quecksilberaustritt ermöglichte.

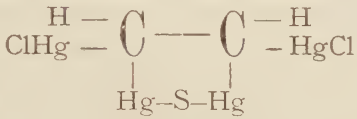
Bei Verwendung von Schwefelalkalien sollte an Stelle von Quecksilber Wasserstoff treten und so entweder ein nur unvollständig quecksilbersubstituiertes Aethan oder dieses selbst resultieren. Ich habe diese Versuche durchgeführt und im Anschlusse daran die Einwirkung von Polysulfiden und von Chlorschwefel auf einfachere Kohlenstoff- und Metallverbindungen näher studiert.

Die wesentlichen Resultate dieser Arbeit seien hier vorangestellt, um die Uebersicht zu erleichtern.

Aus dem Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ wird bei der Einwirkung von Ammoniumpolysulfid in methylalkoholischer Lösung kein Quecksilber durch Schwefel verdrängt, sondern der Sauerstoff wird teilweise durch Schwefel ersetzt, wobei eine Verbindung $C_2Hg_6S_2O_2H_2$ entsteht, für die folgende Struktur angenommen werden kann:

Im Chlorid des Mercarbides von der Formel $C_2Hg_6Cl_6$ findet dagegen beim Behandeln mit wässriger Kaliumpolysulfidlösung ein teilweiser Ersatz von Quecksilber durch Wasserstoff statt, während gleichzeitig Schwefel einen Teil des Chlors verdrängt.

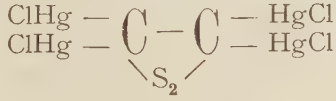
Es bildet sich ein gelber krystallinischer Körper von der Formel $Hg_4C_2Cl_2H_2S$, dessen Struktur wohl folgendermassen gedeutet werden dürfte:



Lässt man Chlorschwefel auf das Mercarbid einwirken, so müsste entweder der Schwefel mit dem Quecksilber als Quecksilbersulfid austreten und im äussersten Falle Perchloräthan resultieren, oder aber Chlor bildet mit Quecksilber Quecksilberchlorid und an Stelle des Metalles wird Schwefel an Kohlenstoff gebunden.

Solche Sulfide z. B. ein vollkommen durch Schwefel substituiertes Aethan, wären für das Verständnis der neuerdings im grossen Masstabe zur Geltung gelangten Schwefelfarbstoffe von Interesse.

Aus der Base $C_2Hg_6O_4H_2$, also dem Oxymercarbid und Chlorschwefel konnte ein Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_2Hg_4S_2Cl_4$ erhalten werden, dem folgende Strukturformel zukommt:

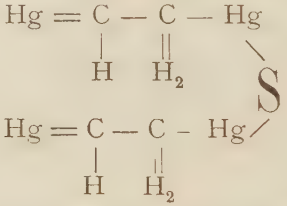


Es folgt zwar hieraus, dass Schwefel Quecksilber substituiert, wobei dieses als Quecksilberchlorid austritt, doch gelingt es auch bei langdauernder Einwirkung des Chlorschwefels nicht, mehr als zwei

Quecksilberatome zu verdrängen; die vier übrigen Quecksilberatome bleiben festgebunden zurück, ähnlich wie das bei der Reaktion zwischen Cyankaliumlösung und dem Mercarbid der Fall ist[1]), wo ebenfalls nur zwei Quecksilberatome austreten und als Rest das Dicyantetramercuriäthan $C_2Hg_4(CN)_2$ zurückbleibt.

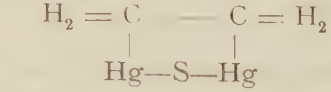
Das Chlorid des Mercarbides wird durch Chlorschwefel überhaupt nicht verändert.

Leichter zersetzbar erwies sich das Cyanid des Tetramercuriäthans $C_2Hg_4(CN)_2$, dies gibt bei der Einwirkung von wässriger Kaliumpolysulfidlösung einen gelben Körper von der Formel $Hg_4C_4SH_6$, dessen Struktur folgendermassen gedeutet werden kann:



Danach sind aus zwei Molekülen Cyanid nicht nur die Cyangruppen, sondern auch je zwei Quecksilberatome verdrängt worden, ohne dass aber ein vollkommener Ersatz von Quecksilber gegen Wasserstoff eintrat.

Mit Ammoniumpolysulfidlösung in methylalkoholischer Lösung entsteht aus dem Cyanid ein orangefarbener Körper, dem die Formel $H_4Hg_2C_2S$ zukommt, die sich folgendermassen deuten lässt:



So gelingt es zwar, aus dem Mercarbid und seinem

1) Ber. 31, 2.

Cyanderivat durch Chlorschwefel oder Polysulfid Abbauprodukte zu erhalten, aber in diesen befindet sich noch Quecksilber an Kohlenstoff so fest gebunden, dass vollkommener Ersatz gegen Wasserstoff oder Schwefel nicht erreicht werden kann.

Andere quecksilberorganische Verbindungen z. B. die Mercuriessigsäure[1]) werden sowohl vom Polysulfid wie von Chlorschwefel vollkommen abgebaut, indem neben Schwefelquecksilber essigsaures Salz oder bei Anwendung von Chlorschwefel ein gelbes schwefelhaltiges Derivat der Essigsäure entsteht. Aus dem Reaktionsprodukt von Quecksilberchlorid und heisser alkoholischer Natriumacetatlösung, dem nach K. A. Hofmann[2]) die Formel $C_2Hg_4Cl_4$ zukommt, trat unter der Einwirkung von Chlorschwefel alles Quecksilber als Calomel aus, und aus der Flüssigkeit hinterblieb beim Verdampfen im Vacuum ein gelbes Pulver, das sich in Natronlauge mit tief braunroter Farbe löste und in seinem Verhalten an die Stoffe erinnerte, die Löwig[3]) durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff und Natrium erhalten hatte.

Ich versuchte daher nach Löwigs Vorschrift aus diesen Reduktionsprodukten eine einheitliche Substanz zu erhalten und konnte auch schliesslich ein gelbes krystallisiertes Quecksilberderivat fassen. Aber die analytische Zusammensetzung liess erkennen, dass diese Materie so komplizierter Natur ist, dass ihre spezielle Erforschung wenig Aussicht bietet. Da bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf die vorhin erwähnten Quecksilberderivate hin und wieder kleine

1) Ber. 33, 1331.

2) Ber. 32, 870.

3) Jahresberichte 1860, 397.

Teilchen von dunkelblaugrün gefärbtem Schwefel beobachtet werden konnten, untersuchte ich auch das Verhalten von Chlorschwefel gegen die Sulfide der Schwermetalle, um die Frage nach der Existenz einer dunkelgefärbten Modifikation[1]) des Schwefels zu entscheiden.

Unter den hierüber in der Litteratur vorhandenen Angaben fällt am meisten auf die Behauptung Orloffs[2]), dass aus verschiedenen Metallsulfiden durch Chlorschwefel blauer Schwefel gebildet werde, der zur gelben Form in demselben Verhältnis der Allotropie steht, wie das blaue Ozon zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Ich fand jedoch, dass die Wirkung des Chlorschwefels auf die Metallsulfide als einfache Chlorierung des Metalls anzusehen ist, wobei nur gelber Schwefel abgespalten wird. Wenn aber der Chlorschwefel in benzolischer Lösung zur Verwendung kommt, dann erhält man aus Wismuthsulfid oder Zinksulfid oliv bis blaugrüngefärbte Produkte, die sich als komplizierte Verbindungen des Thiophenols oder Phenyldisulfides mit Metallchlorid erwiesen. Eine dunkelfarbene Modifikation des Schwefels existiert nach meinen Resultaten nicht.

---

1) Magnus Pogg. 127, 404. Knapp, J., pr. (2) 38, 48. Orloff 1901, 522, Chem. Zentralblatt.

2) Orloff, Chem. Zentralblatt 1902, 1264.

Experimenteller Teil.

I.

Ammonium- und Kaliumpolysulfide.

Zur Darstellung der in folgendem gebrauchten Ammoniumpolysulfidlösung sättigt man Methylalkohol unter Eiskühlung mit Ammoniakgas. In die Hälfte dieser ammoniakalischen Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur schwachen Gelbfärbung eingeleitet, dann die andere Hälfte des ammoniakalischen Methylalkohols zugegeben. In diese Einfachschwefelammon enthaltende Flüssigkeit wird in der Wärme bei zirka 60° Schwefel eingetragen, solange sich dieser noch löst.

Um zu prüfen, welche Sulfosalze die so hergestellte methylalkoholische Ammoniumpolysulfidlösung enthält, versuchte ich, krystallisierte Produkte daraus zu gewinnen. Es gelang, ein solches von der Formel $(NH_4)_2S_7$ zu isolieren. Dasselbe ist lebhaft gelb gefärbt und besteht aus verwachsenen rhombischen Krystallen.

Zur Darstellung dieses Polysulfides verfährt man folgendermassen: Die gesättigte methylalkoholische Ammoniumpolysulfidlösung wird mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers versetzt und kräftig geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich kleine gelbe glänzende Krystallschuppen aus, die rasch mit Aether und Schwefelkohlenstoff gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum sofort analysiert werden

müssen, weil sie sich bald unter Schwefelabscheidung trüben.

Schwefel wurde nach Carius bestimmt, Ammoniak mit Lauge ausgetrieben, in Normalsalzsäure aufgefangen und zurücktitriert.

0,2908 g Sbst. 0,0413 g NH_3
0,1648 » » 1,0270 » $BaSO_4$
0,2010 » » 1,2512 » $BaSO_4$

$(NH_4)_2S_7$

	Berechnet:	Gefunden:
S	86,10	85,56; 85,47
NH_3	13,07	14,21.

Fällt man die methylalkoholische Ammoniumpolysulfidlösung, anstatt mit Aether, durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff, so erhält man Polysulfide der Thiokohlensäure, die nach dem Auswaschen mit Aether und Schwefelkohlenstoff eine intensiv gelbe Farbe besitzen und mehr Schwefel enthalten als dem normalen Ammoniumthiocarbonat entspricht.

Bei relativ geringem Schwefelgehalt der methylalkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung entstanden Krystalle von der Zusammensetzung $CS_4N_2H_8$:

0,1000 g Sbst. 0,5162 g $BaSO_4$; 0,2046 g Sbst. 1,0468 » $BaSO_4$
0,2382 » » 0,0460 » NH_3
0,1828 » » 0,046 » CO_2
0,1828 » » 0,070 » H_2O

$CS_4N_2H_8$

	Berechnet:	Gefunden:
C	6,81	6,86
H	4,5	4,25
S	72,72	70,88; 70,19
NH_3	19,31	19,34

Die Struktur liesse sich folgendermassen erklären:

$$C\begin{matrix}=S\\-S-NH_4\\-S-S-NH_4\end{matrix}$$

Erreicht die Konzentration des Schwefels in der Lösung den höchstmöglichen Grad, so fällt durch Schwefelkohlenstoff ein gut krystallisiertes gelbes Thiocarbonat von der Formel

$$CS_6N_2H_8$$

0,1984 g	Sbst.	1,1820 g	$BaSO_4$
0,2624 »	»	1,5576 »	$BaSO_4$
0,0796 »	»	0,014 »	CO_2
0,0796 »	»	0,0248 »	H_2O
0,2028 »	»	0,0312 »	NH_3

Berechnet:		Gefunden:
S	80,00	81,80; 81,48
NH_3	14,16	15,41
C	5,00	4,79
H	3,3	3,46

Die Strukturformel dieser Verbindung dürfte folgende sein:

$$C\begin{matrix}=S\\-S-NH_4\\-S-S-S-S-NH_4\end{matrix}$$

Dass thatsächlich Salze der Thiokohlensäure vorliegen, lässt sich durch ihre Reaktion gegen Nickelverbindungen beweisen. Mit denselben geben die wässrigen Lösungen der gelben Salze intensiv braunrot gefärbte Niederschläge.

Bei der Einwirkung einer nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten methylalkoholischen Ammoniaklösung auf Schwefelblumen trat eine eigentümliche Violettfärbung auf, die leider so vergänglich war, dass die

Isolierung des gefärbten Produktes nicht gelang. Ich fand aber, dass Verunreinigungen des Methylalkohols z. B. Aceton oder Formaldehyd hier nicht in Frage kommen und dass auch reines flüssiges Ammoniak mit Schwefel allein nicht imstande ist, die Violettfärbung hervorzurufen. Sicherlich spielt der Methylalkohol selber neben Schwefel und Ammoniak eine Rolle bei der Bildung des violetten Schwefelderivates.

Kaliumhexasulfid.

Aus methylalkoholischer Kaliumpolysulfidlösung erhält man auf Zusatz von absolutem Aether dunkelrot gefärbte wohl ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören. Zur Darstellung verfährt man folgendermassen:

5 g metallisches Kalium werden in 100 g wasserfreiem Methylalkohol gelöst. Diese Kaliummethylatlösung wird mit 10 g Schwefel einige Tage am Rückflusskühler erhitzt. Es entsteht eine tiefbraunrot gefärbte Flüssigkeit, die man vom ungelösten Schwefel abfiltriert und mit absolutem Aether versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich dunkelrote Krystalle an den Gefässwandungen ab.

Nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vakuum muss sofort analysiert werden, da die Krystalle an der Luft durch Zersetzung rasch gelb werden.

0,2700 g Sbst. 0,1762 g K_2SO_4 0,1266 g Sbst. 0,081 » K_2SO_4

0,1652 g Sbst. 0,8444 » $BaSO_4$

K_2S_6

Berechnet:	Gefunden:
K 28,89	29,31; 28,74
S 71,10	70,22

Mischt man die Substanz mit Wasser, so scheidet sich Schwefel ab, und es resultiert eine gelbgefärbte Lösung, die Kaliumtrisulfid gelöst enthält.

Zur Feststellung dieser Thatsache wurde der Körper in kohlensäurefreiem Wasser gelöst, der ausgeschiedene Schwefel rasch abfiltriert und nach dem Trocknen auf konstantem Filter gewogen. Wenn Kaliumhexasulfid mit Wasser in Trisulfid übergeht, so werden 3 Atome Schwefel abgeschieden, d. h. auf 100 Teile Substanz 35,5 % Schwefel. Gefunden wurde aus 0,2664 g Substanz 0,088 g Schwefel, d. h. 33,03 % Schwefel auf 100 Teile Substanz also annähernd die theoretisch berechnete Menge.

II.

Einwirkung von Polysulfid auf das Aethanmercarbid und dessen Salze.

Chlorid des Aethanmercarbids und Kaliumpolysulfid.

Das Chlorid von der Formel $C_2Hg_6Cl_6$ bildet sich aus dem Mercarbid bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure.

Behandelt man das Chlorid mit wässriger Kaliumpolysulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so entstehen lebhaft gelbgefärbte kleine Krystallnadeln.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g Chlorid mit überschüssigem Kaliumpolysulfid im Dunkeln stehen gelassen und die Sulfidlösung[1]) öfters erneuert, bis Essigsäure keine Fällung von Schwefelquecksilber

1) Schwefelquecksilber ist in Schwefelalkalien leicht löslich.

mehr hervorrief. Die Sulfidlösung verdrängte man durch Wasser, der Niederschlag wurde mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Schwefel wurde nach Carius bestimmt, zur Chlorbestimmung die Substanz mit Soda und Salpeter im Rosetiegel oxydiert.

Zur Quecksilberbestimmung wog ich das durch Glühen mit Kalk abdestillierte Metall.

0,1166 g Sbst. 0,1002 g Hg
0,1404 » » 0,0356 » $BaSO_4$
0,1100 » » 0,010 » CO_2; 0,117 g Sbst.
0,013 » CO_2
0,110 » » 0,0012 » H_2O; 0,117 » Sbst.
0,0025 » H_2O
0,1816 » » 0,045 » AgCl

$Hg_4Cl_2C_2H_2S$

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	86,11	85,94
Cl	7,63	6,13
S	3,44	3,48
C	2,58	2,47; 3,03
H	0,21	0,12; 0,23

Das Defizit im Chlorgehalt ist darauf zurückzuführen, dass ein kleiner Teil des Quecksilberchlorids trotz der anwesenden Soda unzersetzt flüchtig ging.

Das gelbe krystallinische Produkt ist nicht lichtempfindlich. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt ein zwiebelartiger Geruch auf, während die Substanz allmählich in ein weisses Pulver übergeht. Kocht man dieses mit Natronlauge, so färbt es sich gelb; aber der gelbgefärbte Rückstand verflüchtigt sich ohne Explosion beim Erhitzen, woraus hervorgeht, dass

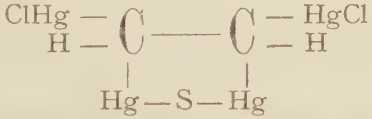
durch Behandlung mit Natronlauge das explosive Mercarbid nicht mehr zurückgebildet wird.

Beim Uebergiessen mit Ammoniak wird die Farbe der Substanz nicht verändert, auch beim Kochen nicht.

Konzentrierte Schwefelsäure liefert in der Hitze ohne weitere Zersetzung ein weisses Salz.

Lässt man die gelbe krystallinische Verbindung längere Zeit mit Silbernitrat stehen, so bildet sich Chlorsilber; daraus folgt, dass Chlor nicht an Kohlenstoff, sondern an Quecksilber gebunden ist.

Aus der analytischen Zusammensetzung und der Thatsache, dass nach dem Behandeln mit Salzsäure und Lauge das Aethanmercarbid nicht mehr zurückgebildet werden kann, muss man schliessen, dass in diesem Einwirkungsprodukt von Kaliumpolysulfid auf das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ nur je zwei Quecksilberatome noch an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Chlor und Schwefel haften aller Wahrscheinlichkeit nach am Quecksilber, so dass man die Struktur im Sinne folgender Formel deuten kann:



Um zu studieren, ob bei höherer Temperatur nicht ein weiterer Abbau des Chlorides erzielt werden könnte, wurde dasselbe in einer Druckflasche mit Kaliumpolysulfidlösung auf dem Wasserbade erhitzt. Das so entstehende Einwirkungsprodukt war von graugrüner Farbe und konnte durch Behandeln mit Schwefelkaliumlösung von anhaftendem Quecksilbersulfid befreit werden. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether

wurde das vakuumtrockene Präparat analysiert, wobei sich dieselben Werte ergaben wie für das bei gewöhnlicher Temperatur erzielte Einwirkungsprodukt.

0,2482 g Sbst. 0,0602 g $BaSO_4$; 0,1934 g Sbst. 0,0512 g $BaSO_4$

0,2676 » » 0,028 » CO_2

0,2676 » » 0,0105 » H_2O

0,1574 » » 0,135 » Hg

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	86,11	85,77
S	3,44	3,33; 3,63
C	2,58	2,92
H	0,23	0,43

Aus diesen Analysendaten erhellt zur Genüge, dass auch bei erhöhter Temperatur das Kaliumpolysulfid nur zwei Quecksilberatome aus dem Chlorid des Aethanmercarbides zu entfernen vermag.

Bei der Behandlung des Chlorides mit methylalkoholischer Ammoniumpolysulfidlösung erhält man ebenfalls gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop den aus Kaliumpolysulfidlösung entstandenen Krystallen vollständig gleichen und auch dieselben Reaktionen aufweisen. Erhitzt man die Substanz mit verdünnter Salzsäure, so wird sie allmählich weiss, während ein zwiebelartiger Geruch auftritt. Auf Zusatz von Natronlauge schlägt die Farbe in Gelb um, doch bildet sich das Mercarbid nicht mehr zurück.

Konzentrierte Schwefelsäure verändert die Farbe in der Kälte nicht, erst beim Kochen bildet sich ein weisses Sulfat. Bei der Einwirkung von Silbernitrat entsteht Chlorsilber.

Aethanmercarbid und methylalkoholisches Ammoniumpolysulfid.

10 g Mercarbid wurden einige Wochen lang vor Licht geschützt der Einwirkung der öfters erneuerten Ammoniumpolysulfidlösung ausgesetzt. Man erhielt so einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Uebergiessen mit Wasser unter Ausscheidung von wenig Quecksilbersulfid sich dunkel färbt. Durch Digerieren mit wässriger Kaliummonosulfidlösung ging das anhaftende Quecksilbersulfid vollständig in Lösung. Danach wurde mit Wasser gewaschen und die Substanz mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether getrocknet.

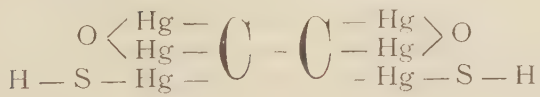
Schwefel wurde nach der Methode von Carius, das Quecksilber durch Glühen mit Kalk bestimmt.

0,1744 g Sbst. 0,0532 g $BaSO_4$
0,2330 » » 0,2132 » Hg; 0,2332 g Sbst.
0,2484 » HgS
0,2266 » » 0,0189 » CO_2
0,2266 » » 0,0068 » H_2O

$C_2Hg_6S_2O_2H_2$

Berechnet:		Gefunden:
Hg	90,77	91,50; 91,81
C	1,81	2,27
H	0,15	0,33
S	4,84	4,18

Dieser Verbindung dürfte folgende Struktur zukommen:



Die Substanz entwickelt beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure einen zwiebelartigen Geruch, dabei entsteht ein weisses Pulver. Beim Kochen mit Natronlauge zersetzt sich die Verbindung, ein schwarzbrauner Niederschlag scheidet sich ab, der beim trocknen Erhitzen ohne Explosion flüchtig ist. Beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper in ein weisses Sulfat verwandelt. Ammoniak ruft selbst in der Hitze keine Aenderung der Substanz hervor.

Aethanmercarbid und Kaliumpolysulfid.

10 g Oxyhexamercarbid von der Formel $C_2Hg_6H_2O_4$ werden mit 100 g Kaliumpolysulfidlösung von 25 % bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die Sulfidlösung so lange erneuert, bis diese kein Quecksilber aus dem Mercarbid mehr löst. Dies erkennt man daran, dass Essigsäure aus der Sulfidlösung nur reinen Schwefel, der keinerlei Dunkelfärbung von ausgeschiedenem Quecksilbersulfid zeigt, ausfällt.

Das Einwirkungsprodukt wird längere Zeit mit destilliertem Wasser geschlämmt zur Entfernung der überschüssigen Kaliumpolysulfidlösung, hierauf mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Man erhält so einen orangefarbenen Körper, der sich am Licht oberflächlich zersetzt.

Schwefel wurde nach Carius bestimmt, Quecksilber als Sulfid gewogen.

0,1506 g	Sbst.	0,0756 g	$BaSO_4$
0,1902 »	»	0,0200 »	CO_2
0,1902 »	»	0,0059 »	H_2O
0,1506 »	»	0,1380 »	HgS

Berechnet:		Gefunden:
S	6,47	6,89
C	2,42	2,86
H	0,400	0,34
Hg	80,90	79,02
O	9,74	10,35

Eine Strukturformel lässt sich von dieser Verbindung nicht aufstellen, es scheint die Substanz, die unter dem Mikroskop vollständig einheitlich aussieht, doch etwas unangegriffenes Mercarbid zu enthalten.

Lässt man Kaliumpolysulfidlösung in der Hitze auf das Mercarbid einwirken, so resultiert ein grauweiss gefärbter amorpher Körper, der nach wiederholtem Abdampfen mit Salpetersäure und Zugabe von Natronlauge ziegelrot wird, der aber nicht frei von Beimengungen an unverändertem Ausgangsmaterial zu erhalten war.

Aethanmercarbid und Chlorschwefel.

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Mercarbid wird Quecksilber durch Schwefel teilweise substituiert, das Quecksilber tritt in Form von Chlorid aus.

Der zur Verwendung kommende Chlorschwefel wurde durch Destillation gereinigt und in Benzolverdünnung angewendet.

15 g Mercarbid wurden mit 100 g 10%iger Chlorschwefelbenzolflüssigkeit in der Schüttelmaschine längere Zeit unter wiederholter Erneuerung der Flüssigkeit behandelt. Den überschüssigen Chlorschwefel verdrängte man durch längeres Digerieren mit Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das gebildete Quecksilberchlorid konnte durch absoluten Alkohol entfernt werden.

Man erhielt so eine schwefelgelbe Substanz, die nach nochmaligem Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether im Vakuum getrocknet und analysiert wurde.

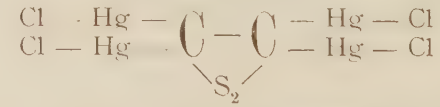
Schwefel und Chlor wurden nach Carius bestimmt, Quecksilber durch Glühen mit Kalk als Metall abdestilliert.

0,1670 g Sbst.	0,0776 g	$BaSO_4$		
0,2626 » »	0,1512 »	AgCl		
0,274 » »	0,0175 »	CO_2;	0,3758 g	Sbst.
			0,0440 »	CO_2
0,2740 » »	0,004 »	H_2O;	0,3758 »	Sbst.
			0,006 »	H_2O
0,2214 » »	0,1718 »	Hg		

Hg_2Cl_2CS

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	77,66	77,60	
Cl	13,78	14,23	
S	6,21	6,38	
C	2,32	1,742;	1,742
H	0,19	0,16;	0,17

Die Struktur dieses Körpers dürfte folgende sein:



Bei trockenem Erhitzen verkohlt die Substanz unter Entwicklung eines zwiebelartigen Geruches. Verdünnte wie auch konzentrierte Salzsäure verändert selbst beim Kochen die Farbe des Körpers nicht.

Natronlauge wirkt bei höherer Temperatur auf die Substanz ein; dabei entsteht eine dunkelgelb gefärbte Verbindung, diese verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Explosion; es kann also durch Behandeln

mit Natronlauge das explosive Mercarbid nicht zurückgebildet werden.

Silbernitrat vermag aus dem Einwirkungsprodukt des Chlorschwefels auf die Base Chlorsilber abzuscheiden; diese Thatsache spricht für die Stellung des Chlors in obiger Strukturformel.

Aus den analytischen Resultaten folgt die merkwürdige Thatsache, dass auch der sonst auf Metallverbindungen heftig chlorierend wirkende Chlorschwefel nur je ein Atom Quecksilber vom Kohlenstoff zu trennen vermochte und dadurch zwei Schwefelatome an den Kohlenstoffkern treten konnten.

Ausserdem wurde der in dem Oxymercarbid vorhandene Sauerstoff durch Chlor ersetzt, wie dies der Affinität des Quecksilbers zum Chlor entspricht.

Behandelt man an Stelle des Mercarbides dessen Chlorid mit Chlorschwefel in Benzolverdünnung, so tritt keine Reaktion ein.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie oben beim Mercarbid angegeben ausgeführt.

Die Substanz erwies sich als vollständig schwefelfrei; durch eine Chlorbestimmung im Einschmelzrohr wurde die Identität mit dem unveränderten Chlorid festgestellt.

0,2428 g Sbst. 0,1380 g AgCl

Berechnet:		Gefunden:
Cl	14,81	14,06

Selbst beim Erhitzen des Chlorides $C_2Hg_6Cl_6$ im Autoklaven mit unverdünntem Chlorschwefel auf 120° konnte Schwefel nicht eingeführt werden.

Aus beiden Einwirkungsprodukten lässt sich durch Erwärmen mit Natronlauge das explosive Mercarbid zurückgewinnen.

Cyanid des Tetramercuriäthans im Verhalten gegen Polysulfid-Lösung.

Bei der Einwirkung von wässriger Cyankaliumlösung auf das Chlorid des Mercarbides entsteht ein gelbes Cyanid von der Zusammensetzung $Hg_4C_2(CN)_2$ [1]) dessen Struktur nach K. A. Hofmann im Sinne der Formel

zu deuten ist.

Lässt man wässrige Kaliumpolysulfidlösung auf dies Cyanid einwirken, so treten zwei Moleküle Cyanid unter Schwefelbindung zusammen, die Cyangruppen werden abgespalten, die Hälfte des Quecksilbers scheidet sich als Sulfid aus.

Die auf diese Weise entstehende gelbe Substanz wurde mit Wasser geschlammt, mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, Quecksilber durch Glühen mit Kalk als Metall zur Wägung gebracht.

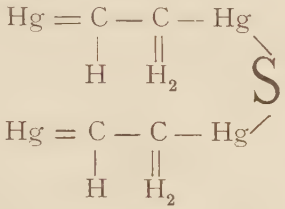
0,1004 g Sbst.	0,0902 g Hg		
0,1598 » »	0,0390 » $BaSO_4$		
0,1464 » »	0,0295 » CO_2;	0,1574 g	Sbst.
		0,0310 »	CO_2
0,1464 » »	0,0115 » H_2O:	0,1574 »	Sbst.
		0,01 »	H_2O

$Hg_4C_4SH_6$

1) Ber. 33. 1337.

Berechnet:		Gefunden:
Hg	90,09	89,84
S	3,61	3,35
C	5,40	5,49; 5,37
H	0,90	0,87; 0,70

Die Struktur dieses Körpers liesse sich folgendermassen deuten:



Beim trockenen Erhitzen verkohlt die Substanz und entwickelt einen zwiebelartigen Geruch; konzentrierte Schwefelsäure ruft beim Kochen eine braunweisse Trübung hervor. Verdünnte Salzsäure verwandelt den gelben Körper beim Erwärmen in ein weisses Salz.

Cyanid des Tetramercuriäthans und methylalkoholisches Ammonpolysulfid.

Durch Ammoniumpolysulfid in methylalkoholischer Lösung werden im Cyanid Quecksilber durch Wasserstoff substituiert und die Cyangruppen durch Schwefel ersetzt; man erhält einen orangefarbenen Körper.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man das Cyanid mit methylalkoholischem Ammonpolysulfid längere Zeit im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei Quecksilber als Quecksilbersulfid in Lösung geht; man erneuert die Sulfidlösung so oft, bis kein in Lösung gegangenes Quecksilbersulfid mehr

nachweisbar ist. Der gelbe Rückstand wird mit Wasser geschlämmt, wobei sich Teilchen von schwarzem Quecksilbersulfid ausscheiden, die durch Kaliummonosulfidlösung leicht entfernt werden können. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether wurde die Vakuum trockene Substanz analysiert.

0,1336 g	Sbst.	0,0241 g	CO_2
0,1336 »	»	0,0107 »	H_2O
0,0916 »	»	0,0798 »	Hg
0,1554 »	»	0,0685 »	$BaSO_4$

$C_2Hg_2SH_4$

Berechnet:		Gefunden:
Hg	86,95	87,12
C	5,21	4,92
H	0,87	0,89
S	6,95	6,05

Die Formel dieser Verbindung liesse sich in folgender Weise deuten:

$$H_2 = C \text{——} C = H_2$$
$$\quad\quad | \quad\quad | \quad\quad$$
$$\quad\quad Hg—S—Hg \quad\quad$$

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung, aber von grauweisser Farbe entsteht bei der Einwirkung von wässrigem Kaliumpolysulfid auf das Cyanid des Tetramercuriäthans bei längerem Kochen. Diese Verbindung konnte aber nicht ganz einheitlich erhalten werden. Eine Analyse ergab:

0,2070 g	Sbst.	0,1804 g	Hg
0,2524 »	»	0,0397 »	CO_2
0,2524 »	»	0,0167 »	H_2O
0,1800 »	»	0,072 »	$BaSO_4$

$C_2Hg_2SH_4$

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	86,95	87,15
S	6,95	5,49
C	5,21	4,28
H	0,87	0,73

Mit Sicherheit lässt sich aus diesen Resultaten entnehmen, dass aus dem Tetramercuriäthan durch Polysulfide das Quecksilber nur teilweise entfernt werden kann; die zurückbleibende Verbindung wird auch bei erneuter Einwirkung unter höherer Temperatur nicht weiter abgebaut.

Im Gegensatz zu dem vollständig durch Quecksilber substituierten Aethan erweisen sich andere organische Quecksilberverbindungen gegen Chlorschwefel oder Polysulfid als sehr unbeständig.

Z. B. wird das von K. A. Hofmann aus alkoholischer Quecksilberchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat erhaltene weisse Chlorid $C_2Hg_4Cl_4$ bei der Behandlung mit Chlorschwefel vollständig zersetzt. Es entsteht Calomel und ein gelbes Kohlenstoffsulfid, das sich in Natronlauge mit tiefbraunroter Farbe auflöst.

Auch Kaliumpolysulfidlösung wirkt unter vollkommener Zersetzung auf die weisse krystalline Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ ein, die Substanz löst sich vollständig im Sulfid auf. Versetzt man diese Lösung mit Alkohol, so scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber ab.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf metallisches Natrium.

Löwig[1]) hat beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Alkohol intensiv braun bis schwarz gefärbte Lösungen dargestellt, aus denen er amorphe schwarzgefärbte Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung z. B. NaC_8S_3 erhielt.

Bei dem Versuche, aus solchen intensiv gefärbten alkoholischen Auszügen irgend welche krystallisierte Verbindungen zu isolieren, die einen Einblick in die Struktur dieser gefärbten Substanzen gestatteten, erhielt ich ein gelbes krystallisiertes Quecksilbersalz von der Formel $C_6H_{11}S_4HgO_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich folgendermassen: 3 g Natriumdraht wurden mit 15 g Schwefelkohlenstoff und 15 g Benzol im Einschmelzrohr acht Tage lang auf 105° erhitzt. Das Natrium nahm eine braune Farbe an, und gab mit absolutem Alkohol eine tiefbraun gefärbte Lösung. In dieselbe wurde mehrere Tage hindurch ein lebhafter Strom von getrockneter Kohlensäure eingeleitet, um das vom Schwefelkohlenstoff nicht veränderte Natrium als Natriumkarbonat abzuscheiden.

Nach dem Absaugen der braunen Lösung vom entstandenen Niederschlag kühlte man dieselbe mit Eis und versetzte sie mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung.

Es entstand ein amorpher, rötlich gefärbter Niederschlag, der bei längerem Schütteln krystallin wurde.

1) Jahresber. 1860. 397.

Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol konnten die anfänglichen Beimengungen entfernt werden.

Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als gelbe kleine Nadeln, die im durchfallenden Lichte farblos erschienen.

0,1388 g	Sbst.	0,2858 g	$BaSO_4$
0,1388 »	»	0,0670 »	HgS
0,1490 »	»	0,0860 »	CO_2
0,1490 »	»	0,0315 »	H_2O

$C_6H_{11}S_4HgO_3$

	Berechnet:	Gefunden:
C	15,68	15,75
H	2,39	2,35
Hg	43,57	41,60
S	27,88	28,27
O	10,45	12,00

Schwefel wurde nach Carius bestimmt, Quecksilber nach der Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure als Sulfid zur Wägung gebracht.

Fällt man die alkoholischen braunen Auszüge des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Schwefelkohlenstoff mit Quecksilberchlorid, ohne die alkoholische Lösung vorher mit Eis gekühlt zu haben, so entstehen braun gefärbte amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Es konnte ein solcher amorpher brauner Körper von der Formel $HgS_4C_4O_6H_6$ gefasst werden.

0,1072 g	Sbst.	0,0508 g	HgS
0,1072 »	»	0,1884 »	$BaSO_4$
0,1188 »	»	0,0460 »	CO_2
0,1188 »	»	0,0144 »	H_2O

$HgS_4C_4O_6H_6$

Berechnet:		Gefunden:
Hg	41,84	40,84
S	26,78	24,14
C	10,04	10,81
H	1,27	1,34
O	20,08	22,87

Wie die Analysen zeigen, enthalten die beiden aus der durch Natrium reduzierten Lösung des Schwefelkohlenstoffes in Benzol schliesslich erhaltenen Fällungen Sauerstoff, der sicherlich sekundär aus der Luft aufgenommen wurde. Diese Unbeständigkeit des primären Reduktionsproduktes und die komplizierte Zusammensetzung seiner Derivate hielten mich davon ab, die Untersuchungen auf diesem Gebiete weiter zu führen.

III.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Metallsalze.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen erschien es wünschenswert, das Verhalten von Metallsulfiden gegen Chlorschwefel näher kennen zu lernen. Die bisher in der Litteratur vorhandenen Angaben liessen erwarten, dass hierbei die Frage nach der Natur des gefärbten Schwefels geklärt würde und dass man zu einer Feststellung der relativen Affinitäten von Chlor und Schwefel zu den Metallen gelangen könnte.

Wöhler[1]) und Baudrimont[2]) haben die Einwirkung von Chlorschwefel auf Metalle studiert und

1) Gmelin I,2 402.

2) Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie I 660.

gefunden, dass Chlorschwefel die Metalle in die betreffenden Chloride überführt unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel; die Umsetzung findet um so leichter statt, je flüchtiger diese Metallchloride sind. Die Metalle Zn, Fe, Cu, Ni werden nach Wöhler nur langsam angegriffen. Quecksilber wird nach Baudrimont teilweise in Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid übergeführt.

Merkwürdigerweise wird das sonst so reaktionsfähige Magnesium ebenso das Natrium selbst bei Siedehitze durch Chlorschwefel nicht verändert.

Metallsulfide werden mit Chlorschwefel in die entsprechenden Chloride übergeführt, während sich Schwefel abscheidet.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die Einwirkung von Chlorschwefel auf die Metallsulfide. Ich habe obige Angabe bezüglich der Metallsulfide bestätigt gefunden. Quecksilbersulfid, das nach früheren Angaben nur in der Wärme umsetzbar sein soll, konnte ich schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Quecksilberchlorid überführen. Ich habe weiter die Beobachtung gemacht, dass sich die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns vollständig bei Zimmertemperatur in Chlorschwefel lösen, beim Abdunsten dieser Lösung scheidet sich Schwefel ab neben den betreffenden Chloriden, Arsentrichlorid verflüchtigt sich vollständig.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Metallsulfide war der sich abscheidende Schwefel Gegenstand meiner besonderen Aufmerksamkeit.

Orloff[1]) gibt an, dass der so entstehende Schwe-

1) Chem. Centralbl. 1902 I. 1264.

fel grüne oder blaue Farbe besitzt. Orloff hält diese gefärbten Produkte für besondere Modifikationen, der blaue Schwefel soll zu dem gelben in gleichem Verhältnis stehen wie Ozon zum Sauerstoff. Der grüne Schwefel ist nach Orloffs Ansichten ein Gemenge von blauem und gelbem Schwefel.

Bei der Ausführung von Orloffs Versuchen konnte ich in keinem Falle das Auftreten von grünem oder blaugefärbtem Schwefel beobachten.

Wohl scheint Wismuthsulfid mit Chlorschwefel und Benzol geschüttelt, in Berührung mit der Flüssigkeit olivgrün gefärbt zu werden, doch beim Trennen des Niederschlages von der Flüssigkeit hat letztere eine rein gelbe, ersterer eine graue Farbe. Nur bei Einwirkung von Zinksulfid auf Chlorschwefel in Benzolverdünnung entsteht ein im trockenen Zustand dunkel gefärbter Körper, der sich aber vom Thiophenol oder Phenyldisulfid ableitet.

Der zur Verwendung kommende Chlorschwefel wurde durch wiederholte Destillation gereinigt, bis sich der Siedepunkt bei 136° konstant zeigte.

Zinksulfid und Chlorschwefel.

Bei der Behandlung von trockenem Zinksulfid mit Benzol und Chlorschwefel entsteht ein graugrüner amorpher Körper. Zur Darstellung desselben schüttelt man das mit Benzol aufgeschlämmte Zinksulfid mit 10% Chlorschwefelbenzolflüssigkeit ungefähr 10 Tage lang; das Sulfid beginnt sich sehr bald dunkel zu färben. Um den überschüssigen Chlorschwefel zu entfernen, muss man einige Tage hindurch mit Benzol und Schwefelkohlenstoff extrahieren; schliesslich wird über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei wird der

Niederschlag, der in Berührung mit dem Chlorschwefel dunkel blaugrün erscheint, dunkelgrün. Beim Stehen an der Luft zieht der Körper Wasser an und färbt sich allmählich braun, auf Zusatz von Alkohol, oder Aether tritt dieser Farbenumschlag rasch ein.

Dieselbe graugrün gefärbte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von getrocknetem Zinksulfid mit Chlorschwefelbenzolflüssigkeit während einiger Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Trocknen wurde eine Analyse dieses Körpers ausgeführt; derselbe besitzt annähernd die Zusammensetzung $Zn_4S_3Cl_6C_6H_8$

0,1564 g Sbst. 0,1456 g $BaSO_4$
0,1666 » » 0,0652 » CO_2 und 0,027 g H_2O
0,1564 » » 0,0684 » ZnO
0,1146 » » 0,1392 » AgCl

Berechnet:

Zn 40,56 % Cl 33,23 % C 11,23 % S 14,97 % H 1,23

Gefunden:

35,14 % 30,03 % 10,67 % 12,78 % 1,80 %

Der Wasserstoffgehalt ist deswegen unsicher, weil das Präparat sehr schnell Wasser aus der Luft anzieht.

Erhitzt man das Zinksulfid mit der Chlorschwefelbenzollösung 3 Tage lang am Rückflusskühler und erneuert die Flüssigkeit zweimal, so färbt sich der Niederschlag rötlich. Eine Analyse dieses rötlichen amorphen Körpers ergab eine ähnliche Zusammensetzung.

0,1912 g Sbst. 0,0860 g ZnO
0,1814 » » 0,1394 » $BaSO_4$
0,2490 » » 0,2870 » AgCl
0,1582 » » 0,0525 » CO_2

Berechnet:

Zn 40,56 % Cl 33,23 % C 11,23 % S 14,97 %

Gefunden:

Zn 36,14 % Cl 28,50 % C 9,05 % S 10,55 %

Zur Bestimmung des Zinkes wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure 4 Stunden lang auf 200° erhitzt, die Schwefelbestimmung geschah nach Carius.

Der graugrüne ebenso der rötliche Körper zersetzt sich an der Luft rasch. Lässt man die graugrüne Verbindung lange Zeit im Vakuum über Schwefelsäure stehn, so wird die Farbe rein grau. Alle diese verschieden gefärbten Körper sind als Verbindungen des Thiophenols oder Phenylsulfids zu betrachten. Sie entwickeln beim Erhitzen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure Thiophenolgeruch.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt dunkelbraune Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser schmutzigrot wird.

Erhitzt man die trockene Substanz, so entweichen nach Phenylsulfid riechende Dämpfe, Kohle bleibt zurück.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass aus Chlorschwefel Benzol und Zinksulfid kein gefärbter polymerer Schwefel, sondern komplizierte Verbindungen von Chlorzink mit Phenylschwefelderivaten entstehen.

Cadmiumsulfid und Chlorschwefel.

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel und Benzol auf Cadmiumsulfid konnte ebenfalls kein blau oder grüngefärbter Schwefel beobachtet werden. Der Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; um ein möglichst einheitliches Produkt zu erzielen, bediente ich mich der Schüttelmaschine, die Zeit der Einwirkung betrug 10 Tage. Nach Extrahieren des

überschüssigen Chlorschwefels mit Benzol und Schwefelkohlenstoff hinterblieb ein fleischfarbener amorpher Körper, der nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurde. Die Analyse ergab die der Durchschnittsformel $Cd_6\ Cl_{10}\ SC$ entsprechende Zusammensetzung.

0,1494 g Sbst. 0,0067 g CO_2
0,2104 » » 0,2532 » $CdSO_4$
0,1728 » » 0,0374 » $BaSO_4$
0,254 » » 0,3576 » AgCl.

Berechnet:

Cd 62,74 C 1,12 Cl 33,14 S 2,98

Gefunden:

64,88 1,20 34,78 2,97

Cadmium wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Cadmiumsulfat zur Wägung gebracht, der Schwefel wurde nach Carius bestimmt.

Der Körper leitet sich ebenfalls vom Phenylsulfid ab; erhitzt man ihn mit Natronlauge und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so entsteht Thiophenolgeruch, nach längerem Kochen mit mehr Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Beim trocknen Erhitzen schmilzt die Substanz fast vollständig, Schwefel sublimiert ab und es entweichen nach Phenylsulfid riechende Dämpfe. Erhitzt man mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine graugrüne Färbung ein. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper fast vollständig unter Abscheidung eines flockigen gelben Niederschlages.

Wismuthsulfid und Chlorschwefel.

Schüttelt man Wismuthsulfid mit Chlorschwefel und Benzol zirka 14 Tage hindurch, so sieht der Niederschlag in der Benzolchlorschwefelflüssigkeit bald

olivgrün aus, beim Abfiltrieren wird aber die Farbe dunkelgrau, während die Flüssigkeit rein gelb ist. Zur Entfernung des überschüssigen Chlorschwefels wird längere Zeit mit Benzol und Schwefelkohlenstoff digeriert und der Niederschlag schliesslich über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, wobei die Farbe grauweiss wird. Die so erhaltene Wismuthverbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettrote Färbung, die beim Kochen blau wird; die Substanz ist also ein Thiophenolabkömmling. Erhitzt man das trockene Präparat, so bleibt Kohle zurück, während der Geruch nach Thiophenol auftritt. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure findet nur teilweise Lösung statt, im Filtrat lässt sich neben Wismuthnitrat auch Chlorid nachweisen. Analysiert konnte die Verbindung nicht werden, da sie unter dem Mikroskop nicht einheitlich erschien.

Versetzt man den Körper mit Natronlauge, so wird er zuerst weiss, beim Kochen gelb, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure tritt Thiophenolgeruch auf. Wird die Substanz mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so geht Wismuthchlorid in Lösung und Schwefel scheidet sich ab.

Bei der Behandlung von Wismuthchlorid mit reinem Chlorschwefel konnte keinerlei Grün- oder Blaufärbung des Niederschlages konstatiert werden.

Quecksilbersulfid und Chlorschwefel.

Lässt man Chlorschwefel mit Benzol verdünnt auf Quecksilbersulfid einwirken, so entsteht ein rein gelbgefärbter Niederschlag, der frei von grün oder blau gefärbten Substanzen ist. 6 g Quecksilbersulfid wurden mit 50 g 10 %iger Chlorschwefelbenzolflüssig-

keit vier Wochen hindurch geschüttelt, der entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen mit Benzol und Schwefelkohlenstoff analysiert. Die Zusammensetzung entspricht der Formel HgS_2Cl_2

0,1302 g Sbst.		0,0776 g Hg
0,3022 »	»	0,3782 » $BaSO_4$
0,1648 »	»	0,1416 » AgCl

Berechnet:		Gefunden:
Hg	59,70	59,60
Cl	21,19	21,24
S	19,10	17,19

Die Quecksilberbestimmung wurde nach der Kalkmethode ausgeführt, der Schwefel nach Carius bestimmt, zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr oxydiert. Die Verbindung ist vollständig amorph. Beim Behandeln mit Aether geht Quecksilberchlorid in Lösung, zurück bleibt ein gelbes amorphes Pulver vom Sp. 100°.

Uebergiesst man trockenes Quecksilbersulfid mit reinem Chlorschwefel, so tritt starke Erwärmung ein, der Niederschlag färbt sich bei längerem Stehen gelb.

Silbersulfid und Chlorschwefel.

Auch beim Behandeln von Silbersulfid mit Chlorschwefel in Benzollösung konnte ein Auftreten von grünem oder blauem Schwefel nicht beobachtet werden.

3 g Silbersulfid wurden mit 40 g 10 %iger Chlorschwefelbenzolflüssigkeit vier Wochen lang in der Schüttelmaschine behandelt. Die schwarze Farbe des Niederschlages blieb unverändert. Eine qualitative Untersuchung ergab, dass der schwarze Niederschlag aus einem Gemenge von Silbersulfid und -Chlorid besteht.

Bei längerem Stehenlassen mit Ammoniak geht Chlorsilber in Lösung, zurück bleibt Silbersulfid.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt leichte Braunfärbung auf, die beim Kochen wieder verschwindet, dabei färbt sich der Rückstand grauweiss.

Lässt man reinen Chlorschwefel auf Silbersulfid einwirken, so wird die Farbe nach längerem Stehen gelb von ausgeschiedenem Schwefel.

Bleisulfid und Chlorschwefel.

Bleisulfid gibt mit Chlorschwefel und Benzol eine grauweisse Substanz die sich von Thiophenol ableitet, ohne jegliche grüne oder blaue Teilchen.

7 g Bleisulfid wurden mit 50 g 10 $^0/_0$iger Chlorschwefelbenzolflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen lang geschüttelt und der Niederschlag mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen.

Beim Behandeln der Substanz mit absolutem Alkohol wird von demselben nichts gelöst; kocht man mit Wasser, so geht Bleichlorid in Lösung, während ein amorpher Körper von grauer Farbe zurückbleibt.

Nach dem Erhitzen mit Natronlauge lässt sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure Thiophenolgeruch bemerken.

Beim Kochen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Schwefelsäure rötlich braun.

Calciumsulfid und Chlorschwefel.

Auf das Sulfid des Erdalkalimetalls Calcium wirkt Chlorschwefel in gleicher Weise ein wie auf Schwermetall-Sulfide. Es wurde Calciumsulfid mit Chlor-

schwefel in Benzolverdünnung einige Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und der Chlorschwefel auf früher angegebene Weise verdrängt. Es bleibt ein rein gelber Niederschlag; derselbe riecht beim Erhitzen nach Phenylsulfid.

Kocht man die Substanz mit Wasser, so geht Calciumchlorid in Lösung, amorpher in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel bleibt zurück. Beim Erhitzen des Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure wird letztere rotbraun gefärbt.

Arsentrisulfid und Chlorschwefel.

Getrocknetes Arsentrisulfid löst sich in reinem Chlorschwefel vollständig auf. Beim Abdunsten einer Lösung von 2 g Arsentrisulfid in 10 g Chlorschwefel im Vakuum über Aetzkali scheiden sich Schwefelkrystalle aus, Arsen geht als Arsentrichlorid quantitativ flüchtig. Erhitzt man eine Lösung von Arsentrisulfid in Chlorschwefel im Fraktionierkolben, so destilliert Arsentrichlorid ab, Schwefel bleibt im Rückstand.

Antimontrisulfid und Zinndisulfid

lösen sich ebenfalls in reinem Chlorschwefel, dabei erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass entgegen den Angaben von Orloff aus Schwermetallsulfiden und Chlorschwefel kein gefärbter Schwefel entsteht. Wird als Verdünnungsmittel Benzol verwendet, so nimmt dieses Schwefel auf und liefert mit dem Metallchlorid oder Sulfid komplizierte grün bis blaugrün gefärbte Verbindungen.

In allen Fällen beruht die Einwirkung des Chlor-

schwefels auf das Metallsulfid der Hauptsache nach auf der Ueberführung des Sulfides in Chlorid, so dass man allgemein sagen darf: Der Chlorschwefel verhält sich wie trocknes freies Chlor, indem er selbst Schwefel abspaltet.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Metallchlorüre und Chloride.

Chlorschwefel wirkt auf Metallchlorüre in der Weise ein, dass das Chlorür zum grössten Teil in Chlorid übergeführt wird.

Calomel und Chlorschwefel.

4 g Quecksilberchlorür wurden mit 30 g einer 10 %igen Chlorschwefelbenzolflüssigkeit einige Monate hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdrängen des Chlorschwefels durch Benzol und Schwefelkohlenstoff wurde der grauweisse Rückstand mit Alkohol erhitzt; dabei ging ein Teil als Quecksilberchlorid in Lösung, während Calomel zurückblieb.

Kupferchlorür und Chlorschwefel.

2 g getrocknetes Kupferchlorür wurden einige Monate hindurch der Einwirkung von 30 g einer 10 %igen Benzolchlorschwefelflüssigkeit ausgesetzt, dabei ging die weisse Farbe des Chlorüres bald in Braun über. Nach dem Entfernen der Chlorschwefelbenzolflüssigkeit versetzte man den Rückstand mit absolutem Alkohol. Ein Teil des Rückstandes geht mit grüner Farbe in Lösung, zurück bleibt ein amorphes braunes Gemenge, das neben unangegriffenem Kupferchlorür noch Schwefel enthält. Die grüne alkoholische

Flüssigkeit scheidet beim Abdunsten Kupferchlorid aus.

Kupferchlorid und Chlorschwefel.

Kupferchlorid wird durch Chlorschwefel bei Gegenwart von Wasser in Kupfersulfid übergeführt.

5 g Chlorschwefel, 2 g Kupferchlorid liess man mit 100 g Wasser unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Nach dem Abfiltrieren vom entstandenen Niederschlag wurde das grüngefärbte Filtrat auf dem Wasserbad erwärmt, dabei schied sich schwarzbraunes Kupfersulfid ab.

Bleichlorid

gibt unter denselben Bedingungen mit Chlorschwefel keine Veränderung, es tritt nur Schwefelabscheidung ein, die von zersetztem Chlorschwefel herrührt.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Feigel, wurde am 8. August 1877 als Sohn des Rechtsanwaltes Heinrich Feigel in Ansbach geboren.

Vom Jahre 1883 bis 1886 besuchte ich die dortige Volksschule und trat im Oktober 1886 in das humanistische Gymnasium zu Ansbach ein. Mit dem Berechtigungsschein zum einjährig-freiwilligen Dienst verliess ich diese Anstalt und widmete mich dem Apothekerberufe.

Im Jahre 1902 legte ich das pharmazeutische Staatsexamen an der Universität München mit Note I ab. Danach setzte ich meine Studien in der anorganischen Abteilung des Laboratoriums der kgl. Akademie zu München fort und übernahm im Frühjahr 1904 eine Stellung als Unterrichtsassistent. Die beiliegende Dissertation fertigte ich unter der speziellen Aufsicht von Professor Dr. Karl Hofmann an.